

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-282657

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

G11B 5/704
B29C 55/12
B32B 27/36
C08J 7/04
// B29K 67:00

(21)Application number : 04-080856

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 02.04.1992

(72)Inventor : NAKAJO TAKAO
KOBAYASHI IEYASU
HAMANO HISASHI
ECCHU MASAMI

(54) HIGH-DENSITY MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the tracking error by a change in temp. and humidity and to maintain a magnetic head and the magnetic recording medium at the contact under adequate conditions by using a biaxially oriented polyethylene-2, 6-naphthalate having specific characteristics for a substrate film.

CONSTITUTION: The number of the height hnm of the projections on the surface of the biaxially oriented polyethylene-2, 6-naphthalate film which is the substrate film is in the range of equation I and the plane orientation coefft. NS and refractive index Na respectively satisfy equations II, III. The Young's modulus on the film surface is 550kg/mm² in all directions and the rate of shrinkage when the film is heat treated without load for 72 hours in an atmosphere of 60° C and 80% RH is ≤0.05%. shrinkage after a no-load treatment of 105° C and 30 minutes is ≤0.3%. In addition, the difference between the max. and min. of the coefft. of expansion under humidity is ≤4 × 10⁻⁶/%RH in all intra- surface directions and further, the slack of the film is ≤15mm and the unequal thickness of the film satisfies ≤4%. Tracking errors are eliminated if the film base material satisfying these conditions is used. The magnetic recording medium for floppy disks for high-capacity and high-density recording is thus obtd.

1.4b<50 2000~20000mm²
50mm<100 0~2000mm²
100mm 0~300mm²
NS21-507nA-2.454 II
1.565<NA<1.675 III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-282657

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/704		7215-5D		
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
B 3 2 B 27/36		7016-4F		
C 0 8 J 7/04	C F D			
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-80856	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成4年(1992)4月2日	(72)発明者	中條 隆雄 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(72)発明者	小林 家康 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(72)発明者	浜野 久 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高密度磁気記録媒体

(57)【要約】 (修正有)

【目的】トラッキングミス回避し、表面性、平面性、厚み斑を改良したフロッピー用記録媒体。

【構成】基板フィルムの表面の突起の高さ h (単位 n m)とその個数が式1、面配向係数 NS と平均屈折率 n_A が式2、3をそれぞれ満たし、フィルム面の全方向でヤング率 550 kg/mm^2 以上で、 $60^\circ\text{C}\cdot 80\%\text{RH}$ ・無荷重下で72時間放置時の熱収縮率が 0.05% 以下で、 105°C ・無荷重下で30分間熱処理時の熱収縮率が 0.3% 以下で、温度膨張係数の最大と最小の差が $8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下で、湿度膨張係数の最大と最小の差が $4\times 10^{-6}/\%\text{RH}$ 以下で、基板フィルムのたるみが 15 mm 以下で、厚み斑が 3% 以下である記録媒体。

$$1 \leq h < 50 \cdots \cdots 2000 \sim 20000 \text{ 個/mm}^2$$
$$50 \leq h < 100 \cdots \cdots 0 \sim 2000 \text{ 個/mm}^2$$
$$100 \leq h \cdots \cdots 0 \sim 300 \text{ 個/mm}^2 \quad \text{以上式1}$$
$$Ns \geq 1.607n_A - 2.434 \cdots \cdots \text{式2}$$
$$1.665 \leq n_A \leq 1.675 \cdots \cdots \text{式3}$$

3

達成するために、次の構成からなる。

【0006】ポリエステルフィルムを非磁性基板とし、該基板上に磁性層を設けてなる磁気記録媒体であって、該基板フィルムは2軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムからなり、該フィルムの表面に形成された突起の高さ[h(単位nm)]の個数が下記(1)式で示される範囲にあり、面配向係数[NS]と平均屈折率[nA]が下記の(2)式及び(3)式を満足し、フィルム面内のあらゆる方向においてヤング率(ET)が550kg/mm²以上であり、フィルム面内のあらゆる方向において60℃・80%RHの雰囲気中で72時間*

$$\left. \begin{aligned} 1 \leq h < 50 & \dots\dots\dots 2000 \sim 20000 \text{個}/\mu\text{m}^2 \\ 50 \leq h < 100 & \dots\dots\dots 0 \sim 2000 \text{個}/\mu\text{m}^2 \\ 100 \leq h & \dots\dots\dots 0 \sim 300 \text{個}/\mu\text{m}^2 \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

$$NS \geq 1.607nA - 2.434 \dots\dots\dots (2)$$

$$1.665 \leq nA \leq 1.675 \dots\dots\dots (3)$$

【0008】本発明において基材フィルムを構成するポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするが、少量の他のジカルボン酸成分を共重合してもよく、またエチレングリコールを主たるグリコール成分とするが、少量の他のグリコール成分を共重合してもよいポリマーである。ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 3-アダムantanジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸をあげることができる。またエチレングリコール以外のグリコール成分としては、例えば1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレンジグリコールなどをあげることができる。また、ポリマー中に安定剤、着色剤等の添加剤を配合したものでよい。このようなポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムは通常熔融重合法によって公知の方法で製造される。この際、触媒等の添加剤は必要に応じて任意に使用

【0009】ポリエチレン-2, 6-ナフタレートの固※

$$\left. \begin{aligned} 1 \leq h < 50 & \dots\dots\dots 2000 \sim 20000 \text{個}/\mu\text{m}^2 \\ 50 \leq h < 100 & \dots\dots\dots 0 \sim 2000 \text{個}/\mu\text{m}^2 \\ 100 \leq h & \dots\dots\dots 0 \sim 300 \text{個}/\mu\text{m}^2 \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

【0014】で示される範囲にあることが必要である。
好ましくは以下の(1-2)式

* 無荷重で熱処理したときの熱収縮率が0.05%以下、105℃で30分間無荷重下で熱処理したときの熱収縮率が0.3%以下であり、フィルム面内のあらゆる方向において温度膨張係数の最大と最小の差が $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、フィルム面内のあらゆる方向において湿度膨張係数の最大と最小の差が $4 \times 10^{-6}/\% \text{RH}$ 以下であり、フィルムのたるみが15mm以下であり、そしてフィルムの厚み斑が4%以下であることを特徴とするフロッピーディスク用高密度磁気記録媒体。

【0007】

【数2】

※ 有粘度は0.45~0.90の範囲にあることが好ましい。

【0010】本発明における2軸配向フィルムは、基本的には公知の、あるいは従来から蓄積された製膜方法で製造できる。例えば乾燥ポリエチレン-2, 6-ナフタレートを熔融押し出し、キャストイングドラム上で冷却して未延伸フィルムを得、さらに該未延伸フィルムを逐次または同時2軸延伸し、熱固定する方法で製造することができる。

【0011】本発明における2軸配向フィルムの厚さは通常25~75μm、さらには25~62μm程度の範囲から選ばれる。もっとも、この厚さの範囲に限定されるものではない。

【0012】本発明における2軸配向フィルムの表面に形成された突起高さや突起数は、特定の範囲にあるものがフロッピー用磁気記録媒体としたときのドロップアウトの発生のない、電磁変換特性に優れ、またベースフィルムの取扱い性が良好となることが明らかになった。本発明では磁気記録媒体の非磁性基板となる2軸配向フィルムの表面に形成された突起の高さ[h(単位nm)]の個数が、下記の(1)式

【0013】

【数3】

【0015】

【数4】

と、不活性固体微粒子を加えて重合を行ったものと両者をブレンドする方法など好ましく用いられている。

【0024】本発明における2軸配向ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムは、さらに、面配向係数*

*[NS]と平均屈折率[nA]が下記の(2)式及び(3)式を満足することが必要である。

【0025】

【数7】

$$NS \geq 1.607n - 2.434 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$1.665 \leq nA \leq 1.675 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、面配向係数[NS]とは下記(A)式で求められ、平均屈折率[nA]

とは下記(B)式で求められる。

$$NS = \frac{n_x + n_y}{2} - n_z \quad \dots\dots\dots (A)$$

$$nA = \frac{n_x + n_y + n_z}{3} \quad \dots\dots\dots (B)$$

【0026】ここで、 n_x は2軸配向フィルムの機械方向の屈折率を表し、 n_y は機械方向と直交する方向の屈折率を表し、 n_z はフィルム厚み方向の屈折率を表す。

【0027】前記(2)式及び(3)式の範囲を同時に満足するものがベースフィルムの厚み斑が良好であり、フロッピーディスクとしたときの腰の強さが適性なため磁気ヘッドの追従性が良好で、ヘッド振動も少なく出力の安定した磁気記録媒体を得ることができる。また、温度膨張係数及び湿度膨張係数が低く、ばらつきも少なく、トラッキングミスのない良好な磁気記録媒体が得られる。配向係数[NS]と平均屈折率[nA]とが前記(2)式を満たさず、

$$NS < 1.607nA - 2.434$$

の関係にある場合、ヤング率が低くなり、フロッピーディスクがフラッターリングを起こし、磁気ヘッドとの一定条件における接触が保てず、記録ミスや再生ミスを生じる。また、温度及び湿度膨張係数が高くなり、そのバラツキも大きくなる。さらに、たるみ不良のため磁性層の斑や磁気抜けが発生し、再生時に出力変動が発生する。また、平均屈折率が $nA > 1.675$ にある場合、フロッピーディスクとしたとき、腰が弱いため、フラッターリングを起こし、磁気ヘッドとの一定条件における接触が保てず、記録ミスや再生ミスを生じる。また、ベースフィルムの厚み斑が悪い場合、磁気記録媒体としたときの磁性層の斑や磁気抜けが発生する。一方平均屈折率が $nA < 1.665$ にある場合、温度膨張係数及び湿度膨張係数の面内バラツキが大きくなり、また熱収縮率が高いため、トラッキングミスが発生する。

【0028】かかる(2)式及び(3)式の範囲を満足するフィルムを得る手段としては、延伸条件及び熱固定温度を適時選択することが好ましい。具体的には、延伸方法は公知の方法でよく、延伸温度は通常80～140

℃であり、延伸倍率は縦方向に2.5～5.0倍、好ましくは2.8～4.8倍、更に好ましくは3.0～4.0倍、横方向に2.5～5.0倍、好ましくは2.8～4.3倍、更に好ましくは3.0～4.0倍を選択する。得られた2軸延伸フィルムを180～260℃、好ましくは180～250℃で1～100秒熱固定する。これら延伸条件及び熱固定温度を適時選択することによって前記(2)式及び(3)式を満足するフィルムが得られる。しかし、本発明における2軸配向フィルムは、このような方法で得られたもののみに限られない。延伸方法は一般的なロールやステンターを用いて縦横同時に延伸してもよく、また縦・横方向また縦・横方向に逐次延伸する方式を用いてもよい。

【0029】本発明において基板フィルムは、さらにその面内のあらゆる方向において60℃・80%RHの雰囲気中で72時間無荷重で熱処理したときの熱収縮率が0.05%以下であることが必要である。好ましくは0.03%以下、さらに好ましくは0.02%以下である。フィルムの熱収縮率が0.05%をこえると、フロッピーディスク用高密度磁気記録媒体として高温高湿下で放置された場合、磁気ヘッドと記録トラックのずれが起り、トラッキングミスが発生したり、記録媒体がカールあるいは反りを生じ、磁気記録ヘッドと均一なコンタクトを保つことができず、保磁力や再生出力の低下を生じたり、磁気記録媒体に著しい摩耗を生じる。60℃、80%RH、72時間の熱収縮率を下げる手段としては、延伸後においてフィルムに熱処理を施すことにより達成される。熱処理温度は150～240℃程度である。熱処理中はフィルムに加える張力を極力低くすることが好ましく、フィルムの平坦性が保てる範囲で収縮させてもよい。ただし、熱処理温度をあまり上げ過ぎると、機械的特性が悪化する結果となり、また磁気テープ

【0036】

【実施例】以下、実施例に掲げて本発明を更に説明する。

【0037】なお、本発明における種々の物性値及び特性は以下の如くして測定したものであり、かつ定義される。

【0038】(1) 表面突起数

WYKO社製非接触三次元粗さ計(TOPO-3D)を用いて測定倍率40倍、測定面積 $242\mu\text{m} \times 239\mu\text{m}$ (0.058mm^2)の条件にて測定を行う。突起解析によりフィルム表面平均粗さからの表面突起の高さと突起個数のヒストグラム図を得、該ヒストグラム図から特定の突起高さ範囲毎の個数を読み取り、同一フィルム表面上5回測定した突起数を積算し、単位面積(1mm^2)あたりの突起数に換算する。

【0039】(2) 屈折率

神崎製紙(株)製分子配向計MOA-2001Aを用いて配向度を測定し、同時にナトリウムD線(589nm)を光源として、アッペ屈折計を用いて屈折率を測定し、配向度と屈折率の相関グラフを作成し、アッペ屈折計で測定できない値の大きい屈折率は該相関グラフより求める。

【0040】(3) 熱収縮率

$60^\circ\text{C} \cdot 80\% \text{RH}$ に設定された恒温恒湿槽の中に、あらかじめ正確な長さを測定した長さ約 30cm 、巾 1cm のサンプルフィルムを無荷重で入れ、72時間熱処理し、その後恒温恒湿槽よりサンプルを取り出し、室温に戻してからその寸法の変化を読み取る。熱処理前の長さ(L_0)と熱処理による寸法変化量(ΔL)より、次式(数8)で熱収縮率を求める。

【0041】

【数8】

$$\text{熱収縮率} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

【0042】また、 105°C 、30分の熱収縮率は上記恒温槽の設定温度を 105°C にし、30分間熱処理する以外は、上記 60°C の熱収縮率測定と同様にして熱収縮率を求める。

【0043】(4) 温度膨張係数

真空理工社製熱機械分析装置TM-3000を恒温恒湿槽内に置き測定を行う。このときの原サンプル寸法は、長さ 15mm 、巾 5mm である。測定サンプルは予め所定の条件(例えば $80^\circ\text{C} \cdot 120\text{分}$)で熱処理を施し、このサンプルを試験機に取り付け、温度 $20^\circ\text{C} \cdot 湿度60\% \text{RH}$ (相対湿度)と温度 $40^\circ\text{C} \cdot 湿度60\%$ における寸法変化を読み取ることによって、温度膨張係数を測定する。

【0044】(5) 湿度膨張係数

温度膨張係数を求める場合と同様に真空理工社製熱機械分析装置TM-3000を用い、温度 $40^\circ\text{C} \cdot 湿度90\% \text{RH}$ (相対湿度)の条件で予め処理を施したサンプルを試験機に取り付け、温度 $20^\circ\text{C} \cdot 湿度30\% \text{RH}$ と温度 $20^\circ\text{C} \cdot 湿度70\% \text{RH}$ の間における寸法変化を読み取ることによって、湿度膨張係数を求める。

【0045】(6) トラッキングずれテスト(温度変化)

トラッキングずれテストとしては次のような方法を用いる。磁性層を塗布し、カレンダーロールを施して外径 20cm で内径 3.8cm のディスク状に打ち抜いたフロッピーディスクを記録再生装置により記録再生を行う。シートレコーダーは 600rpm で回転し、磁気ヘッドの位置はディスクの中心より 8cm とする。トラックの幅は $300\mu\text{m}$ 、ヘッドの材質はフェライトを使用する。フロッピーには 1MHz の信号を温度 $15^\circ\text{C} \cdot 湿度60\% \text{RH}$ (相対湿度)の雰囲気中で記録し、そのときの最大出力と磁気シートの出力エンベロープを測定する。次に雰囲気温度を 40°C 、湿度 $60\% \text{RH}$ になるように維持して、その温度における最大出力と出力エンベロープを調べ、温度 $15^\circ\text{C} \cdot 湿度60\% \text{RH}$ の時の出力エンベロープと温度 $40^\circ\text{C} \cdot 湿度60\% \text{RH}$ の時の出力エンベロープを比較して、トラッキングの状態を判定する。この差が小さいほど、優れたトラッキング特性を有している。この差が 3dB 以上になると、トラッキングが悪く、評価としては \times であり、 3dB 以内のものは \circ として評価する。

【0046】(7) トラッキングずれテスト(湿度変化)

前項トラッキングずれテストと同様にして温度 $25^\circ\text{C} \cdot 湿度20\% \text{RH}$ (相対湿度)の雰囲気中で記録し、更に雰囲気温度を $25^\circ\text{C} \cdot 湿度70\% \text{RH}$ に保持し、温度 $25^\circ\text{C} \cdot 湿度20\% \text{RH}$ の時の出力エンベロープと温度 $25^\circ\text{C} \cdot 湿度60\% \text{RH}$ の時の出力エンベロープを比較する。前項と同様にトラッキングの良好性を評価する。

【0047】(8) 厚み斑

アンリツ社製連続フィルム厚み測定装置(電子マイクロメーター)を使用してフィルム縦方向及び横方向に各々 50mm 巾、 3m 長にサンプリングしたフィルムの厚みパターンをレコーダーに記録する。得られた 3m 長さの厚みパターンの最高の山(最大値)と最深の谷(最低値)から標高差を読み取り、次式(数9)により厚み斑(%)を算出する。

【0048】

【数9】

$$\text{厚み斑} = \frac{\text{標高差}}{\text{フィルム厚み(平均)}} \times 100$$

【0049】(9) たるみ

50 1m 巾にロール巻きにしたフィルムを速度 $3\text{m}/\text{min}$ 、

【0060】この結果を表1に示す。ポリエチレンテレフタレート素材のため熱収縮による寸法変化やヤング率が低いためフラッターリングを起こし出力変動が大きく、磁気記録媒体の面上に記録されたトラックと磁気ヘッドとのズレを生じ、トラッキングミスが発生し、フロッピーディスクとして好ましくなかった。

【0061】

【比較例2】実施例1における不活性微粒子の代わりに平均粒径0.7 μ mのカオリン微粒子を0.4重量%添加した以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを得、該未延伸フィルムを縦方向に5.5倍延伸し、さらに横方向に3.6倍延伸し、その後240℃で処理をし、続いて実施例1と同様にフィルムを冷却した。このようにして得られた厚み75 μ mの2軸配向ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムを実施例1と同様にして磁性塗料を塗布し、フロッピーディスクを得た。この結果を表1に示す。ベースフィルム表面に100nm以上の高い突起が散在するため電磁変換特性が低下し、ドロップアウトの発生も多く平均信号振幅も不合格となっている。また温度及び湿度膨脹係数が高く高温高湿下での寸法安定性が大きくトラッキングミスが発生した。また、フィルムのたるみ、厚み斑が悪いため磁気抜けが起り出力変動が見られ、フロッピーディスクとして好ましくなかった。

【0062】

【比較例3】実施例1における不活性固体微粒子の代わりに、平均粒径0.1 μ mのカオリン微粒子を0.04重量%添加した以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを得、該未延伸フィルムを縦方向に3.5倍延伸し、さらにテンターによって横方向に3.6倍延伸し、その後250℃で30秒間熱処理をし、続いて該フィル

ムを110℃で15秒間冷却した。このようにして厚み75 μ mの2軸配向フィルムを得、実施例1と同様にして磁性塗料を塗布しフロッピーディスクを得た。

【0063】この結果を表1に示す。このフィルムベースは表面が著しく平滑なため、ベースフィルムの取扱い性が悪く、磁気ディスクとして平均信号振幅試験を行った当初は合格レベルを維持するものの表面の耐久性が低く、表面が粗れてきて、1000万回パスに達しないうちに不良化（電磁変換特性の急激な低下）した。さらに面配向係数が低く、温度、湿度膨脹係数のバラツキが大きく、たるみ、厚み斑も不良のため高温高湿時のトラッキングミスや再生時の出力低下、変動が見られ、フロッピーディスクとして好ましくない。

【0064】

【比較例4】実施例1における不活性固体微粒子の代わりに平均粒径0.2 μ mのシリカ微粒子を0.5重量%添加した以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを得、続いて縦方向に3.4倍、横方向に3.4倍延伸し、その後255℃で30秒間熱処理をし、厚み62 μ mの2軸配向フィルムを得、実施例1と同様にして磁性塗料を塗布しフロッピーディスクを得た。

【0065】この結果を表1に示す。ベースフィルムの低突起の数が多いため割れによるドロップアウトの発生が多く、またヤング率が低いためフラッターリングを起こし、磁気ヘッドとの一定条件における接触が保てず、記録ミスや再生ミスを生じた。さらに面内配向係数が低いため、比較例4と同様、出力低下や高温高湿時のトラッキングミスの発生が起り、フロッピーディスクとして好ましくなかった。

【0066】

【表1】

フロントページの続き

(72)発明者 越中 正己
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝
人株式会社相模原研究センター内